原子分子及び固体内での量子過程(非線形緩和過程の統計物理,研究会報告)

AUTHOR(S):

横田, 万里夫

原子分子及び固体内での量子過程

大阪市大・工・応物　　横　田　万里夫

最近の実験精度の向上にともなって，理論的に量子過程をなるべく精密に記述することが必要となってきた。ここではT行列などの散乱理論を参考にしながら，なるべく簡単な形式で一般論を述べ，その応用の一つとして外部系と相互作用している原子の Raman 散乱を論ずる。この一般論は非線形分光や固体内励起子のホットルミネッセンス効果などに便利に応用できる。

まず時間に依存する Schrödinger 方程式

$$\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}|i>_t=\mathscr{H}|i>_t \tag{1}$$

からはじめる。ここで

$$|i>_t\equiv \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{H}t}|i> \tag{2}$$

で，f 状態にある確率振巾及び確率は

$$<f|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{H}t}|i> \tag{3}$$

$$|<f|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{H}t}|i>|^2 \tag{4}$$

となる。ここで次のような変換

$$\int_0^\infty <f|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{H}t}|i>\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t-\delta t}\,\mathrm{d}t=\frac{1}{\mathrm{i}}<f|\frac{1}{\mathscr{H}-\omega-\mathrm{i}\delta}|i> \tag{5}$$

を考えるとその逆変換は

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}\omega\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}<f|\frac{1}{\mathscr{H}-\omega-\mathrm{i}\delta}|i>\\
&\quad=\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}\tau<f|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{H}\tau}|i>\mathrm{e}^{-\delta\tau}\int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}\omega\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(\tau-t)}\\
&\quad=\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\,\delta(\tau-t)<f|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{H}\tau}|i>\mathrm{e}^{-\delta\tau}\\
&\quad=\begin{cases}<f|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{H}t}|i>\mathrm{e}^{-\delta t} & t\geq 0\\ 0 & t<0\end{cases}
\end{aligned} \tag{6}$$

となる。又上式から

$$\frac{-1}{2\pi \mathrm{i}}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} < i \,|\, \frac{1}{\mathscr{H}-\omega+\mathrm{i}\,\delta} \,|\, f> = \begin{cases} < f \,|\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathscr{H}t} \,|\, i>^{*} \mathrm{e}^{-\delta t} & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

が得られる。

さてよくしられているように

$$< i \,|\, \frac{1}{\mathscr{H}-\omega-\mathrm{i}\,\delta} \,|\, i> = \frac{D^{\neq i}(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}{D(\omega+\mathrm{i}\,\delta)} \tag{7}$$

$$< f \,|\, \frac{1}{\mathscr{H}-\omega-\mathrm{i}\,\delta} \,|\, i> = \frac{\partial}{\partial V_{\mathrm{if}}} \ln D(\omega+\mathrm{i}\,\delta) \tag{8}$$

がなりたつ。ここで

$$D(\omega+\mathrm{i}\,\delta) \equiv \begin{vmatrix} \omega_1-\omega-\mathrm{i}\,\delta & V_{12} & V_{13} \\ V_{21} & \omega_2-\omega-\mathrm{i}\,\delta & V_{23} \\ V_{31} & V_{32} & \omega_3-\omega-\mathrm{i}\,\delta \end{vmatrix} \tag{9}$$

で $D^{\neq \mathrm{i}}$ は i 行 i 列をのぞいたものである。ここで $< i \,|\mathscr{H}|\, i> \equiv \omega_{\mathrm{i}}$ $< f \,|\mathscr{H}|\, i> \equiv V_{\mathrm{fi}}$ とする。

表現(7)(8)を具体的計算するために次のような書き直しを行う。

$$\frac{D^{\neq i}(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}{D(\omega+\mathrm{i}\,\delta)} = \frac{1}{\Omega_i \left\{\frac{D(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}{D_0(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}\right\} \left\{\frac{D^{\neq i}(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}{D_0^{\neq i}(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}\right\}} = \frac{1}{\Omega_i \, \frac{\Delta(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}{\Delta_i(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}} \tag{10}$$

ここで $\Omega_i \equiv \omega_i - \omega - \mathrm{i}\,\delta$　$D_0 \equiv \prod_j \Omega_j$　$D_0^{\neq i} \equiv \prod_{j\neq i} \Omega_j$ で

$$\Delta \equiv \frac{D(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}{D_0(\omega+\mathrm{i}\,\delta)} = \begin{vmatrix} 1 & a_{12} & a_{13} & \cdots \\ a_{21} & 1 & a_{23} & \cdots \\ a_{31} & a_{32} & 1 & \cdots \end{vmatrix} \tag{11}$$

$$a_{ij} \equiv \frac{V_{ij}}{\sqrt{\Omega_i \Omega_j}}$$

$$< i \,|\, \frac{1}{\mathscr{H}-\omega-\mathrm{i}\,\delta} \,|\, i> = \frac{1}{\Omega_i(\Delta/\Delta_i)} \tag{12}$$

$$< f \,|\, \frac{1}{\mathscr{H}-\omega-\mathrm{i}\,\delta} \,|\, i> = \frac{\partial}{\partial V_{if}} \ln \frac{D(\omega+\mathrm{i}\,\delta)}{D_0(\omega+\mathrm{i}\,\delta)} = \frac{\partial}{\partial V_{if}} \ln \Delta(\omega+\mathrm{i}\,\delta) \tag{13}$$

と表せる。

ここで Δ を次のように展開する。

$$\Delta = \Delta_i - \sum_j^i \frac{V_{ij} V_{ji} \Delta_{ij}}{\Omega_i \Omega_j} + \sum_{j \neq k}^i \frac{V_{ij} V_{jk} V_{ki}}{\Omega_i \Omega_j \Omega_k} \Delta_{ijk} - \cdots \tag{14}$$

よって

$$\Omega_i \frac{\Delta}{\Delta_i} = \Omega_i - \sum_j^i \frac{V_{ij} V_{ji}}{\Omega_j \frac{\Delta_i}{\Delta_{ij}}} + \sum_{j \neq k}^i \frac{V_{ij} V_{jk} V_{ki}}{\Omega_j \Omega_k \frac{\Delta_i}{\Delta_{ijk}}} - \cdots \tag{15}$$

$$\frac{\partial}{\partial V_{if}} \ln \Delta = \frac{1}{\Omega_f \Omega_i \Delta/\Delta_{fi}} \left\{ -V_{fi} + \sum_k^{if} \frac{V_{fk} V_{ki}}{\Omega_k \frac{\Delta_{fi}}{\Delta_{fki}}} - \cdots \right\} \tag{16}$$

となる。Δ_{ij} 等は状態 $i\,j$ が Δ から除かれていることを示す。(15)(16)によってResolreenの matrix 要素(7)(8)が具体的に表現しうることがわかった。

次に遷移確率について考える。そのために

$$\int_0^\infty |<f|e^{-i\mathscr{H}\tau}|i>|^2 e^{-2\delta\tau} d\tau \equiv A_{fi}(\delta)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega <f| \frac{1}{\mathscr{H}-\omega-i\delta} |i><i| \frac{1}{\mathscr{H}-\omega+i\delta} |f> \tag{17}$$

なる量を導入する。

もし現象が $\lim_{\tau\to\infty} |<f|e^{-i\mathscr{H}\tau}|i>|^2 = K_{f,i}\,\tau$ のように表現しうるとすれば（Case 1）

$$K_{f,i} = \lim_{\delta\to 0} (2\delta)^2 A_{fi}(\delta) \quad となる。$$

又もし $\lim_{\tau\to\infty} |<f|e^{-i\mathscr{H}\tau}|i>|^2 = C_{f,i}$ (18)

と表せるなら（Case 2）

$$C_{f,i} = \lim_{\delta\to 0} 2\delta A_{fi}(\delta) \quad となる。 \tag{19}$$

Case 1 の場合は物理的に $\Delta/\Delta_{fi} = 1$ と書ける必要がある。 Case 2 は i 又は f の一方のエネルギー巾が無視できないときなどである。

このようにして

$$K_{f,i} = 2\pi\delta(\omega_i - \omega_f) \left| -V_{fi} + \sum_k^{if} \frac{V_{fk} V_{ki}}{\Omega_k \frac{\Delta_{fi}}{\Delta_{fki}}} - \sum_{k \neq l}^{if} \frac{V_{fk} V_{kl} V_{li}}{\Omega_k \Omega_l \frac{\Delta_{fi}}{\Delta_{fkli}}} + \cdots \right|^2_{\omega=\omega_i=\omega_f} \tag{20}$$

となりこれは

$$K_{f,i} = 2\pi\delta(\omega_i - \omega_f)\,|<f|T|i>|^2_{\omega=\omega_i=\omega_f} \tag{21}$$

$$T = V - V\frac{1}{\mathscr{H}' - \omega_i - \delta}V \tag{22}$$

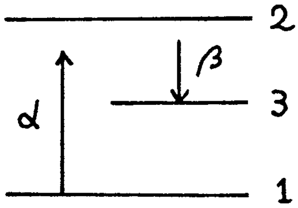
と表せる。但し$\mathscr{H}'$はf, i 状態を含まない。

Case 2 は非線形分光に応用するのに適した形式となっている。

最後に応用について述べると，上述のような形式は量子力学そのものであるため，dephasing 問題のように適当な現象論的モデルを導入しなければならない時，論理的なつながりに不安が生じる。しかし全系を上述形式で議論し部分を時間に関する形に表現することによってどのようにしてモデルを導入したかを明らかにする事が出来る。

途中の計算は略して結果を記すと

$$\begin{aligned} S(\omega_\alpha\,\omega_\beta) &= |g_{32}|^2|g_{21}|^2\int_{-\infty}^{\infty} ds\, e^{-i(\omega_3+\omega_\beta-\omega_1-\omega_\alpha)s} \\ &\quad\times\int_0^{\infty} dt\int_0^{\infty} dt'\, e^{-i(\omega_2-\omega_1-\omega_\alpha)(t-t')-\frac{\gamma_2}{2}(t+t')}\,\varphi(t,t's) \\ \varphi(tt's) &\equiv < e^{i\int_0^{t'}\nu(\tau')\,d\tau' - i\int_0^{t}\nu(\tau+s)\,d\tau} >_{av} \end{aligned} \tag{23}$$



ここで $\omega_1\,\omega_2\,\omega_3$ は原子の level エネルギー
$\omega_\alpha\,\omega_\beta$ は入射光散乱光の振動数
γ_2 は level 2 の自然巾に関する寿命
$g_{32}\,g_{21}$ は遷移マトリックスである。

$\varphi(tt's)$ にはいろんなモデルが用いられるが古くからの外部原子からの摂動モデルを用いれば

$$\varphi(tt',s) = \exp -2\pi n\int_0^{\infty} b\,db\int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \left\{1 - e^{i\int_0^{t'}\nu\left(\left[(x_0+v\tau')^2+b^2\right]^{1/2}\right)d\tau' - i\int_0^{t}\nu\left(\left[(x_0+v(t+s))^2+b^2\right]^{1/2}\right)d\tau}\right\} \tag{24}$$

となる。但し $\nu(R) = \dfrac{\alpha}{R^6}$ など。